Über die Oxime des m- und p-Methylbenzils nebst einem Anhang über das binäre System Azoxybenzol + 2,4,6 - Trinitrotoluol

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Beisswenger

Druck von H. Laupp jr in Tübingen
1937

Referent: Prof. Dr. Meisenheimer
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1929

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

für das mir während meiner Studienzeit und insbesondere während der Ausführung dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung

E. Beckmann und A. Köster[1]) haben zum ersten Male versucht, die von der Hantzsch-Werner'schen Theorie geforderten fünf Oxime des Benzils ihrer Raumformel nach festzulegen. Sie entschieden darüber mittels der Beckmann'schen Umlagerung.

Doch konnten schon damals die von den genannten Autoren aufgestellten Formeln dem Ergebnis der Untersuchungen von K. v. Auwers und V. Meyer[2]) nicht ganz gerecht werden. Experimentell widerlegt wurden sie von J. Meisenheimer[3]), der durch oxydative Aufspaltung des Triphenyl-isoxazols zu dem Benzoylderivat des β-Benzilmonoxims zeigte, daß die bis dahin geltenden Ansichten über den Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung den Tatsachen nicht entsprachen. Die genannte Reaktion ermöglichte es, die Raumformeln der Benziloxime eindeutig festzulegen. Es sind diese:

I. $C_6H_5-C(=N\cdot OH)-CO-C_6H_5$ α-Benzilmonoxim

II. $C_6H_5-C(=N\cdot OH)-CO-C_6H_5$ β-Benzilmonoxim

III. $C_6H_5-C(=N\cdot OH)-C(=N\cdot OH)-C_6H_5$ α- oder anti-Benzildioxim

IV. $C_6H_5-C(=N\cdot OH)-C(=N\cdot OH)-C_6H_5$ β- oder syn-Benzildioxim

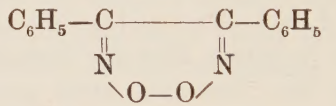
V. $C_6H_5-C(=N\cdot OH)-C(=N\cdot OH)-C_6H_5$ γ- oder amphi-Benzildioxim

1) A. **274**, 36 (1893). 2) B. **21**, 816 (1888). 3) B. **54**, 3206 (1921).

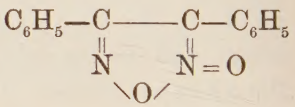
Um die so gefundenen Ergebnisse auf breitere Grundlage zu stellen, gingen J. Meisenheimer und Mitarbeiter dazu über, die Oxime der unsymmetrisch substituierten Benzile zu untersuchen. Die Hantzsch-Werner'sche Theorie verlangt hier vier Monoxime und vier Dioxime, die im Falle des p-Methoxybenzils[1]) sämtlich, im Falle des o-Methylbenzils[2]) mit Ausnahme des β-Dioxims gefaßt werden konnten. Außerdem sind schon eine Reihe von Oximen des m- und p-Methylbenzils[3]) dargestellt worden. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die noch fehlenden Oxime des m- und p-Methylbenzils darzustellen und zu untersuchen.

Von besonderem Interesse mußten die Oxydationsprodukte der Dioxime sein: Werden die Dioxime des Benzils der Oxydation unterworfen, so erhält man ein Oxydationsprodukt, dem nach A. Angeli[4]) eine Peroxydformel (VI), auf Grund aber der Untersuchungen von H. Wieland und L. Semper[5]) die Formel eines Diphenylfuroxans (VII) zukommt.

VI.



VII.



Die Frage, ob diesen Glyoximperoxyden die symmetrische (VI) oder die unsymmetrische (VII) Konstitution zuzuschreiben ist, mußte sich durch Oxydation unsymmetrisch substituierter Benzildioxime entscheiden lassen. Die Angeli'sche Auffassung verlangt nämlich nur ein einziges Oxydationsprodukt, während die Wieland'sche deren zwei fordert. Wenn der letztgenannte Autor recht behielt, mußte ferner die Reduktion der beiden Oxy-

1) J. Meisenheimer und W. Lamparter, B. **57**, 282 (1924); J. Meisenheimer, H. Lange und W. Lamparter, A. **444**, 94 (1925).

2) J. Link, Diss. Tübingen 1927.

3) H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926; U. v. Kummer, Diss. Tübingen 1926.

4) B. **25**, 1960 (1892); C. 1916 II, 795.

5) A. **358**, 36 (1908).

dationsprodukte zu zwei verschiedenen Dioximen führen, denen dann notwendigerweise die Konfiguration von amphi-Dioximen zuzuerkennen war.

Beim p-Methoxybenzil haben die dahingehenden Versuche zum erwarteten Ergebnis, d. h. zum Beweis der Wieland-schen Anschauung, geführt. Die amphi-Dioxime (γ und δ) lieferten zwei Furoxane; das syn- und anti-Dioxim — wie vorauszusehen — je ein Gemisch beider. Die beiden Furoxane waren zwar kristallographisch identisch und gaben bei der Mischprobe keine Depression, deutlich unterschieden aber waren die Schmelzpunkte und das Verhalten bei der Reduktion; das α-Furoxan lieferte ausschließlich γ-, das β-Furoxan δ-Dioxim. Bestätigt wurden diese Resultate durch die Versuche mit dem o-Methylbenzil. Hier zeigten die Furoxane rein äußerlich schon verschiedene Kristallform und ergaben auch bei der Mischprobe eine eindeutige Schmelzpunktserniedrigung.

Es war mit das Ziel der folgenden Arbeit, für den Fall des *p*- und *m*-Methylbenzils auch diesen Befund zu erhärten.

I. Über die Oxime des p-Methylbenzils.

Theoretischer Teil.

Um die Lage einer Oximidogruppe von vorneherein festzulegen, wurde zur Darstellung der 4-Methylbenzil-oxime der Weg eingeschlagen, der schon in den analogen früheren Untersuchungen mit bestem Erfolg beschritten worden war: *p*-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan wurden nach dem Verfahren von E. Knoevenagel und L. Walter[1]) zum 4-Methyl-7′-nitrostilben (I) kondensiert und daraus durch Verschmelzen mit methylalkoholischem Kali das 4-Methylbenzil-7′-oxim-7,7-dimethylacetal (II) hergestellt:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{\diagdown\!\!\diagup}} + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2 \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}C(NO_2) \cdot C_6H_5 \quad \text{I.} \rightarrow$$

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)_2 - C(NOH) \cdot C_6H_5 \quad \text{II.} \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO - C(NOH) \cdot C_6H_5 \quad \text{III.}$$

Nach den bisher gesammelten Erfahrungen sollte dieses Acetaloxim durch Verseifung der Acetal-Gruppe sich zunächst in das α_1-Monoxim (III) umwandeln lassen. Es gelang aber in keiner Weise, dieses Oxim zu fassen: Kurzes Erwärmen des Acetaloxims mit Eisessig lieferte das Ausgangsmaterial unverändert zurück, längeres Erwärmen setzte nur einen Teil um und zwar zu β_1-Monoxim (s. Tafel). Verreiben mit eiskalter konzentrierter Salzsäure führte ebenfalls ausschließlich zum β-Monoxim. — Aus diesem Verhalten des Acetaloxims muß ge-

1) B. **37**, 4509 (1904).

schlossen werden, daß es nur unter solchen Bedingungen verseift werden kann, bei denen das α_1-Monoxim nicht mehr beständig ist.

Das stabile β_1-Monoxim entsteht ohne weiteres aus dem Acetaloxim durch längere Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure. Es schmilzt bei 120—121°, sein Natriumsalz besitzt kanariengelbe Farbe. — Das auf übliche Weise[1]) dargestellte Benzoylderivat gibt bei der Verseifung unverändertes Oxim und Benzoesäure. Diese Reaktion beweist, daß das Oxim der β-Reihe angehört, denn die Benzoyl-α-monoxime liefern bei der Verseifung kein Oxim, sondern Nitril und Säure[2]).

Durch vorsichtige Oximierung des β_1-Monoxims gelangt man zu einem bisher noch nicht beschriebenen Dioxim, das als γ-Dioxim bezeichnet sei. Es besitzt etwa dieselbe Stabilität wie das schon früher dargestellte δ-Dioxim[3]). Das γ-Dioxim ist gut löslich, kristallisiert mit einem Mol Kristallchloroform, schmilzt bei 146° und bildet ein farbloses Natriumsalz. Die Bildungsweise dieses Dioxims macht in Analogie mit früheren Beobachtungen seine amphi-Konfiguration sehr wahrscheinlich[4]). Sicher bewiesen wird sie durch folgende beiden charakteristischen Reaktionen:

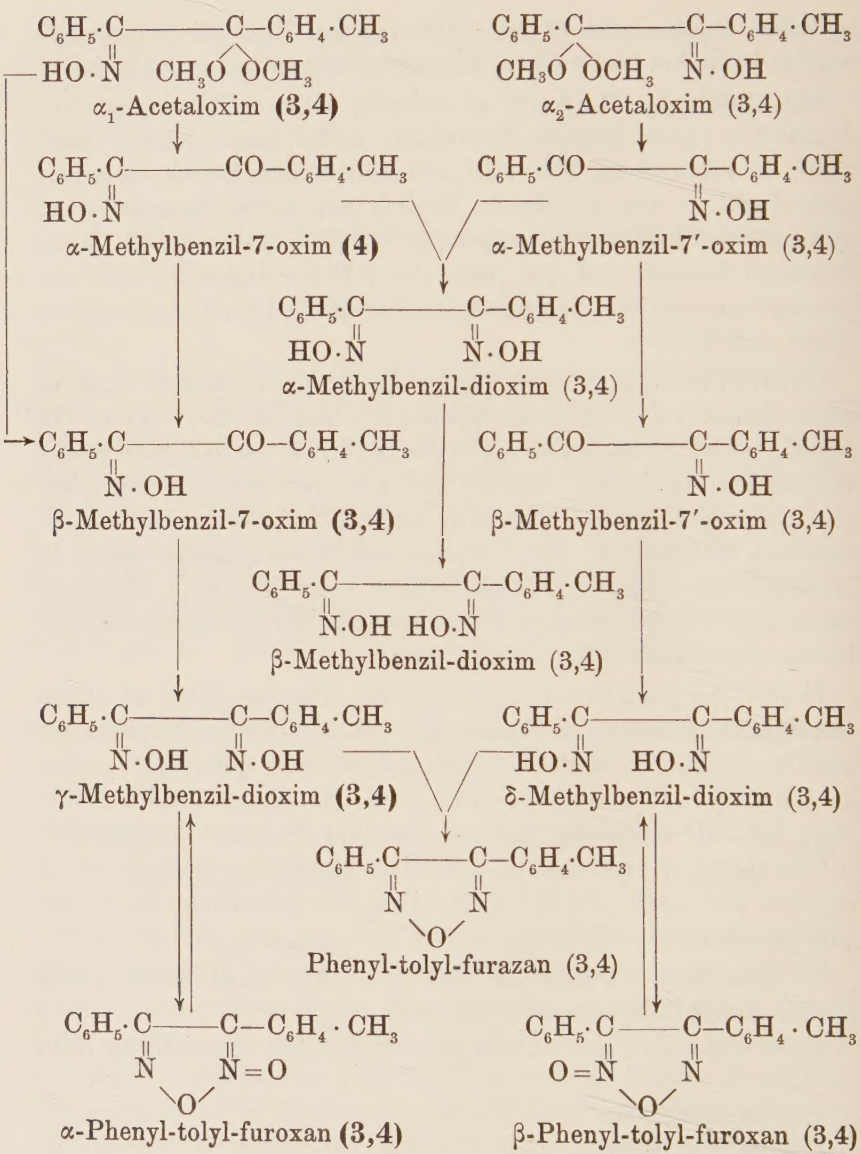
I. Die Oxydation der amphi-Dioxime führt zu einem einheitlichen Furoxan (s. Einleitung). Unser γ-Dioxim geht nun bei der Oxydation mit alkalischer Hypochloritlösung quantitativ in das α-Phenyl-[4-tolyl]-furoxan über, dessen farblose Blättchen bei 121° schmelzen und mit dem aus δ-Dioxim hergestellten β-Phenyl-[4-tolyl]-furoxan[3]) (117°) bei der Mischprobe eine Depression ergeben (auf 102°). Die Reduktion des α-Furoxans liefert das γ-Dioxim wieder zurück.

II. Das neue γ-Dioxim ist wie alle amphi-Dioxime durch leichte Anhydridbildung ausgezeichnet.

K. v. Auwers und V. Meyer[5]), die diese Erscheinung beim

---

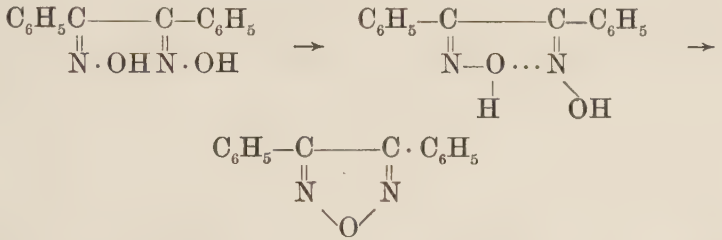
1) B. **54**, 3212 (1921).
2) B. **54**, 3213 (1921).
3) U. v. Kummer, Diss. Tübingen 1926.
4) A. **444**, 107 (1925).
5) B. **22**, 705 (1889).



Bemerkung: Die beigefügten Nummern 3 oder 4 bedeuten, daß die betreffende Reaktion bei dem 3- bzw. 4-Methylbenzil beobachtet ist. Sind die Nummern fettgedruckt, so handelt es sich um Verbindungen, die in dieser Arbeit erstmalig beschrieben werden.

γ-Benzildioxim zum erstenmal beobachteten, schlossen daraus zunächst auf eine „syn"-Stellung der Oximidogruppen. Unterstützt wurde diese Auffassung durch die Versuche Angeli's[1]), der durch Reduktion des Diphenylglyoximperoxyds das γ-Benzildioxim erhielt, und umgekehrt durch Oxydation des Dioxims wieder zum Peroxyd gelangen konnte. Als dann aus den schon in der Einleitung dieser Arbeit angeführten Gründen die Glyoximperoxydformel zugunsten der unsymmetrischen Furoxanformel weichen mußte[2]), blieb für die Konfiguration des γ-Benzildioxims einzig die amphi-Formel.

Zur Erklärung der Wasserabspaltung aus den amphi-Dioximen nimmt J. Meisenheimer[3]) eine vorausgehende Nebenvalenzbindung der einen Hydroxylgruppe mit dem benachbarten Oximstickstoffatom und darauffolgenden Austritt von Wasser an:



Als die beste Methode der Anhydrisierung der amphi-Dioxime hat sich die Verseifung ihrer Dibenzoylderivate ergeben. So liefert auch das aus unserem γ-4-Methylbenzil-dioxim hergestellte Dibenzoylderivat, das übrigens in quantitativer Ausbeute gewonnen wurde, bei der Verseifung das Anhydrid (Furazan) mit recht guter Ausbeute. Es wurde durch Mischprobe mit dem aus dem Dibenzoyl-δ-p-methylbenzil-dioxim[4]) hergestellten Anhydrid identifiziert. Die Verseifung erfolgt beim γ-Dioxim etwas leichter als bei dem Dibenzoylderivat des γ-Dioxims.

Beizufügen ist noch, daß die α- und β-Dibenzoyldioxime zum Ausgangsoxim verseift werden[4]).

---

1) B. **25**, 1960 (1892).
2) J. Meisenheimer, B. **54**, 3210 (1920).
3) B. **57**, 278 (1924).
4) U. v. Kummer, Diss. Tübingen 1926.

Praktischer Teil.

p-Toluylaldehyd.

Der *p*-Toluylaldehyd wird am besten nach dem Verfahren von L. Gattermann und J. A. Koch[1]) dargestellt. Man reinigt über die Bisulfitverbindung und destilliert im Vakuum in einer Kohlensäureatmosphäre. Der Aldehyd geht bei 81° (16 mm) als klares, farbloses Öl über.

Phenylnitromethan

wird nach der Vorschrift von W. Wislicenus und A. Endres[2]) bereitet und über das in starker Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz gereinigt, so wie es J. Meisenheimer und W. Lamparter[3]) für das Anisyl-nitromethan beschreiben. Eine Destillation des Phenylnitromethans im Vakuum ist nicht erforderlich.

4-Methyl-7′-nitrostilben.

Kondensation nach E. Knoevenagel und L. Walter[4]): Ein Gemisch von 12 g p-Toluylaldehyd und 13,7 g Phenylnitromethan wird mit 0,53 g Methylaminchlorhydrat, 0,23 g Soda und 10 Tropfen absolutem Alkohol versetzt. Nachdem man das Gemisch gut durchgeschüttelt hat, läßt man es 3—5 Tage im Eisschrank stehen.

Die Flüssigkeit, die zunächst leicht beweglich ist, trübt sich allmählich unter Wasserabscheidung, wird dunkel und zähflüssig, bis sie schließlich nach einigen Tagen zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Dieser wird von der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Je nach Kristallisationsbedingungen erhält man schöne gelbe Nadeln oder Blättchen. Durch dreimaliges Umlösen gelangt man zu reinem Nitrostilben vom Schmp. 79°. Ausbeute 85% der Theorie. Das Nitrostilben ist

1) B. **30**, 1623 (1897).
2) B. **35**, 1757 (1902).
3) A. **444**, 99 (1925).
4) B. **37**, 4509 (1904).

in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther gut löslich.

0,1304 g Subst.: 0,3603 g CO_2, 0,0645 g H_2O. — 0,1268 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (20°, 729 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11).

Ber.: C 75,28, H 5,49, N 5,86.

Gef.: C 75,36, H 5,54, N 6,08.

Bei der Kondensation entstandene Nebenprodukte siehe Seite 19.

α-4-Methylbenzil-7′-oxim-7,7-dimethylacetal (α_1-Acetaloxim).

5 g 4-Methyl-7′-nitrostilben werden in einem Rundkölbchen in 50 ccm 30 proz. methylalkoholischer Kalilauge gelöst und im Ölbad rasch auf 160° erhitzt. Die hellgelbe Schmelze läßt man nach dem Entweichen des überschüssigen Alkohols noch einige Minuten bei dieser Temperatur. Dann digeriert man die erkaltete und erstarrte Masse mit viel Wasser, saugt den zurückbleibenden, flockigen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsikkator. Schmelzpunkt des Rohproduktes 208°. Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Die wässerige Mutterlauge gibt beim Sättigen mit Kohlensäure noch 2—4% der Gesamtausbeute an Acetaloxim, das allerdings stark verunreinigt ist. In den Restmutterlaugen wurde p-Toluylsäure nachgewiesen.

Das α_1-Acetaloxim löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer. Zur Reinigung kristallisiert man einige Male aus der zehnfachen Menge Methylalkohol um und erhält so farblose, verfilzte Nädelchen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

0,1202 g Subst.: 0,3223 g CO_2, 0,0746 g H_2O. — 0,1955 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (21°, 731 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16).

Ber.: C 71,54, H 6,71, N 4,91.

Gef.: C 71,47, H 6,79, N 5,14.

Versuche zur Darstellung des α-4-Methylbenzil-7′-oxims (α_1-Monoxims).

1. Man erwärmt 3 g α_1-Acetaloxim mit der achtfachen Menge Eisessig bis zur klaren Lösung und läßt 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eingießen der Lösung in Eiswasser fällt alles Acetaloxim unverändert wieder aus.

2. Eine Lösung von 2 g α_1-Acetaloxim wird 4 Stunden lang auf siedendem Wasserbad erwärmt, auf Eis gegossen und das ausgefallene, farblose Produkt mit eiskalter, 10proz. Natronlauge aufgenommen. Etwa die Hälfte bleibt in der Lauge ungelöst. Der Rückstand wird durch Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes Acetaloxim erkannt. Aus der gelb gefärbten alkalischen Lösung fällt man das entstandene Oxim mit Kohlendioxyd unter Kühlung wieder aus. Schmelzpunkt des Rohprodukts 118°. Durch Umlösen aus wenig Schwefelkohlenstoff wird der Schmelzpunkt auf 120° erhöht und gibt mit reinem β_1-Monoxim (s. unten) keine Depression.

3. 2 g Acetaloxim werden mit etwa der 15fachen Menge eiskalter Salzsäure, die man nach und nach zugibt, in gekühlter Schale verrieben. Nach etwa 5 Minuten gießt man die Reaktionsmasse auf Eis, versetzt mit verdünnter Natronlauge und arbeitet wie unter 2. weiter auf. Man findet neben viel unverändertem Acetaloxim wenig β_1-Monoxim.

β-4-Methylbenzil-7′-oxim (β_1-Monoxim).

2,5 g α_1-Acetaloxim werden in einer kleinen Reibschale mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure innig verrieben. Nach kurzer Zeit quillt die Reaktionsmasse und wird breiartig. Nun gibt man weitere 20—30 ccm Salzsäure zu, läßt etwa 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann in Eiswasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzpunkt des Rohprodukts 117°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Schwefelkohlenstoff erhält man reines β_1-Monoxim in farblosen Nadeln, die bei 120—121° schmelzen. β_1-Monoxim löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, schwerer in Schwefelkohlenstoff, am schwersten in Petroläther. In verdünnter (ca. 10-

proz.) Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe unter Bildung des Natriumsalzes des Oxims auf; dieses kann durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge ausgefällt werden.

Verarbeitet man zur Darstellung des Oxims r o h e s Acetaloxim — was zu empfehlen ist, da sich Acetaloxim nur unter bedeutenden Verlusten durch Umkristallisieren rein erhalten läßt — so gießt man das stark salzsaure Reaktionsgemisch allmählich in mit Eis versetzte, verdünnte Natronlauge, saugt von den zurückbleibenden Verunreinigungen ab und fällt das Monoxim durch Übersättigen der Natriumsalzlösung mit Kohlensäure.

0,1453 g Subst.: 0,4006 g CO_2, 0,0702 g H_2O. — 0,1356 g Subst.: 7,3 ccm trockn. N (16°, 728 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11).

Ber.: C 75,28, H 5,49, N 5,86.

Gef.: C 75,19, H 5,41, N 6,09.

Benzoyl-β_1-monoxim.

1 g β_1-Monoxim wird in 5 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0,6 ccm Benzoylchlorid versetzt[1]). Es scheiden sich dabei rosa gefärbte Kristalle aus. Man läßt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und gießt die ölige Flüssigkeit samt den Kristallen in eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure. Das abgeschiedene rosa gefärbte Öl erstarrt auch bei längerem Stehen in Eis nicht und wird deshalb ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Die zurückbleibende Kristallmasse schmilzt zunächst unscharf bei 85°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 94°. Die Ausbeute ist quantitativ.

B e n z o y l - β_1 - m o n o x i m bildet farblose Kristalle, die in Alkohol und Äther schwerer löslich sind als in Benzol.

0,1696 g Subst.: 0,4789 g CO_2, 0,0773 g H_2O. — 0,1254 g Subst.: 4,6 ccm trockn. N (18°, 730 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15).

Ber.: C 76,93, H 5,00, N 4,08.

Gef.: C 77,01, H 5,10, N 4,13.

1) Vgl. B. **54**, 3212 (1921).

Verseifung des Benzoyl-β_1-monoxims.

Eine Lösung von 0,34 g Benzoyl-β_1-monoxim in 10 ccm Alkohol wird mit 3,5 ccm 10 proz. Natronlauge versetzt und die gelbe Lösung auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis der esterartige Geruch verschwunden ist. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung bis zur Sättigung fällt ein flockiger Niederschlag, der sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als β_1-Monoxim erweist.

Das vom Monoxim getrennte alkalisch-alkoholische Filtrat wird eingeengt, mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Benzoesäure durch Mischprobe und ihren Methylester nachgewiesen.

Ausbeute: β_1-Monoxim: Ber. 237 mg Gef. 230 mg.
Benzoesäure: Ber. 121 mg Gef. 118 mg.

γ-4-Methylbenzil-dioxim (γ-Dioxim).

2 g β_1-Monoxim werden in 80 ccm 10 proz. Natronlauge gelöst und in der Kälte nach und nach mit 4 g fein gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Die gelbe Lösung läßt man etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, bis kein weiterer Farbrückgang mehr zu beobachten ist. Nun verdünnt man mit Eiswasser und fällt das Dioxim mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure als hellgraue, zähe Masse aus, die nach einigem Stehen in Eis erstarrt und abgesaugt wird. Nach dem Trocknen im Schwefelsäureexsikkator ist die Substanz sehr spröde, sintert bei 110° unter Wasserabgabe und schmilzt endgültig bei 142°. — Diese Erscheinung dürfte auf Hydratwasser zurückzuführen sein[1]).

Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man farblose Nadeln, die bei 146° scharf schmelzen, aber schon bei längerem Stehen an der Luft verwittern, indem sie dabei Kristallchloroform abgeben. Die Ausbeute des Verfahrens ist quantitativ. — Zu bemerken ist noch, daß bei der eben beschriebenen Darstellung ein einziges Mal ohne ersichtliche Ursache neben γ-Dioxim auch β-Dioxim entstanden war.

1) Vgl. dazu J. Meisenheimer, H. Lange und W. Lamparter, A. **444**, 107 (1925).

Um den Gehalt an Kristallchloroform zu bestimmen, wurde etwas γ-Dioxim im Vakuumtrockner bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dabei ein Gehalt von einem Mol Kristallchloroform festgestellt:

0,6488 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,2002 g an Gewicht.

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + CHCl_3$ (373,5). Ber.: $CHCl_3$ 31,96. Gef.: 30,86. Das chloroformfreie γ-Dioxim zeigte einen Schmp. von 150°.

0,1608 g getrocknete Subst.: 0,4168 g CO_2, 0,0812 g H_2O. — 0,1133 g getrocknete Subst.: 11,3 ccm trockn. N (21°, 733 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13).

Ber.: C 70,83, H 5,55, N 11,02.

Gef.: C 70,72, H 5,65, N 11,17.

Das γ-Dioxim ist in Äther, Alkohol, Eisessig gut löslich, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. Das Natriumsalz ist farblos. Das reine γ-Dioxim ist ziemlich beständig, längeres Kochen mit Chloroform oder Benzol verändert es nicht.

Dibenzoyl-γ-4-methylbenzil-dioxim.

1 g kristallchloroformhaltiges γ-Dioxim wird in 5 ccm Pyridin gelöst, und unter Kühlung 1,5 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Dabei scheiden sich feine rosa Nädelchen ab. Nach etwa zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird es in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das Dibenzoylderivat fällt als rosafarbenes Öl aus, das auch bei längerem Stehen in Eis und Anreiben nicht zum Erstarren zu bringen ist. Man nimmt deshalb in Äther auf, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verdampft den Äther, zuletzt im Vakuum.

Als Rückstand verbleibt eine farblose Kristallmasse mit einem Schmelzpunkt von 135°, der durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol auf 137° steigt. Reines Dibenzoyl-γ-dioxim kristallisiert in feinen, farblosen Prismen und ist in den üblichen Lösungsmitteln meist leicht löslich. Ausnahmen bilden Äthylalkohol, Ligroin und Petroläther. Ausbeute der Benzoylierung theoretisch.

0,1487 g Subst.: 8,2 ccm trockn. N (22°, 732 mm).
$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,20). Ber.: N 6,06.
Gef.: N 6,15.

Verseifung des Dibenzoyl-γ-4-methylbenzil-dioxims.

100 mg fein pulverisiertes Dibenzoyl-γ-dioxim werden mit 3—4 ccm 15proz. Natronlauge übergossen und 6 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann verdünnt man mit Wasser und filtriert von der ungelöst bleibenden Kristallmasse ab, die nach dem Waschen und Trocknen gewogen wird. Schmelzpunkt unscharf 75°. Durch zweimaliges Umlösen aus Methylalkohol erhält man farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 80°. Eine Mischprobe mit dem aus dem δ-Oxim dargestellten Furazan[1]) ergibt keine Depression. Leitet man in die alkalische Mutterlauge Kohlensäure bis zur Sättigung ein, so fällt nichts mehr aus. Beim Versetzen mit Salzsäure dagegen wird Benzoesäure abgeschieden; zur quantitativen Bestimmung wird sie mit Äther gesammelt.

Ausbeute: Furazan: Ber.: 51 mg Gef.: 47 mg.
Benzoesäure: Ber.: 53 mg Gef.: 47 mg.

α-Phenyl-[4-tolyl]-furoxan.

Die Oxydation des γ-Dioxims zum α-Furoxan erfolgte nach der Vorschrift von G. Ponzio[2]).

1 g γ-Dioxim (kristallchloroformhaltig) wird in 15 ccm 10proz. Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung in 40 ccm frisch hergestellter Natriumhypochloritlösung gegossen (die Natriumhypochloritlösung wird durch Sättigen von 10proz. Natronlauge in der Kälte mit Chlor dargestellt). Es fällt ein schwach gelb gefärbter, voluminöser Niederschlag, der nach einigem Stehen in Eis abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Schmelzpunkt unscharf 114°, Ausbeute quantitativ.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose, stark lichtbrechende Blättchen von reinem α-Furoxan,

1) U. v. Kummer, Diss. Tübingen 1926.
2) C. 1906 I, 1700.

Schmelzpunkt 121°. Es ist in Äther, Aceton, Benzol sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Mit dem aus δ-Dioxim hergestellten β-Furoxan[1]) (Schmelzpunkt 117°) erhält man eine deutliche Depression (Schmelzpunkt 102°).

0,1357 g Subst.: 0,3545 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,1425 g Subst.: 14,5 ccm trockn. N (22°, 733 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,12).
Ber.: C 71,40, H 4,80, N 11,11.
Gef.: C 71,27, H 4,83, N 11,35.

Reduktion des α-Furoxans[2]).

0,5 g α-Furoxan werden in 15 ccm Alkohol gelöst, 0,8 g Zinkstaub und 0,3 ccm Eisessig, der mit Alkohol verdünnt ist, zugegeben. Das Gemisch läßt man ½ Stunde bei 40° stehen, filtriert vom ungelösten Zinkstaub ab und gießt vorsichtig in Eiswasser. Es fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen einen recht unscharfen Schmelzpunkt zeigt: Sinterung bei 70°, Schmelze bei 110 bis 130°. Man löst deshalb in kalter 10proz. Natronlauge und filtriert von den zurückbleibenden Verunreinigungen ab. Das γ-Dioxim wird mit Kohlensäure in der Kälte wieder ausgefällt und nach dem Trocknen im Exsikkator (Schmp. 138°) aus Chloroform umkristallisiert (Schmelzpunkt 142°). Mischprobe mit reinem γ-Dioxim ergibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Nebenprodukte der Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Phenylnitromethan nach E. Knoevenagel und L. Walter.

A.

Beim Abdunsten der methylalkoholischen Mutterlaugen, die beim Umkristallisieren des rohen 4-Methyl-7′-nitrostilbens sich ansammelten, kristallisierten neben viel Nitrostilben feine, farblose, filzige Nadeln aus. Diese zeigten nach häufigem Umkristallisieren aus

1) U. v. Kummer, Diss. Tübingen 1926.
2) Über das Verfahren siehe A. Angeli, B. 25, 1959 (1892).

viel Methylalkohol einen Schmelzpunkt von 168°. Sie wurden zweimal analysiert:

1. 0,1226 g Subst.: 0,3579 g CO_2, 0,0670 g H_2O. — 0,1124 g Subst.: 4,2 ccm trockn. N (150, 728 mm).

2. 0,0752 g Subst.: 0,2196 g CO_2, 0,0397 g H_2O. — 0,0955 g Subst.: 3,7 ccm trockn. N (19°, 742 mm).

$C_{22}H_{19}O_2N$ (329,16).

Ber.: C 80,20, H 5,82, N 4,26.

Gef.: C 79,64; 79,67, H 6,12; 5,91, N 4,24; 4,42.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich; eine aliphatische Doppelbindung ist nicht vorhanden (Permanganatprobe).

Man kann annehmen, daß die Substanz sich gebildet hat aus 1 Mol Phenylnitromethan und 2 Mol p-Toluylaldehyd unter Austritt von CO_2 und Wegoxydation von 4 Wasserstoffatomen.

Der Mangel an Material verhinderte eine weitere Untersuchung.

B.

Neben den eben besprochenen Nädelchen fanden sich in den Verdunstungsrückständen noch wenige große, wasserklare Prismen vom Schmelzpunkt 91°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 93° scharf schmolzen. Sie lösten sich in methylalkoholischem Alkali schon in der Kälte, in wässerigem Alkali dagegen erst beim Erwärmen unter Abscheidung eines feinen gelben Niederschlags, der als 4-Methyl-7-nitrostilben erkannt wurde.

0,1278 g Subst.: 0,3333 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 0,1532 g Subst.: 7,1 ccm trockn. N (23°, 733 mm).

Gef.: C 71,15, H 6,57, N 5,15.

Diese Werte konnten ebensowohl auf ein Äthyl- wie auf ein Methylalkoholadditionsprodukt des Methylnitrostilbens stimmen[1]), außerdem bestand noch die Möglichkeit, daß sich an die Doppelbindung des Nitrostilbens Wasser angelagert hatte. Es wurden deshalb sämtliche drei in Frage kommenden Stoffe synthetisiert:

---

1) Vgl. dazu J. Meisenheimer und F. Heim, A. **355**, 273 (1907); F. Heim, B. **44**, 2013 ff. (1911).

1. 1-Phenyl-2-[4-tolyl]-2-äthoxy-1-nitroäthan.

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16). Ber.: C 71,54, H 6,72, N 4,91 wurde nach der Vorschrift von F. Heim[1]) aus Methylnitrostilben und Natriumäthylat dargestellt. Derbe, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 95—96°, die mit dem obigen Körper eine Depression ergaben.

2. 1-Phenyl-2-[4-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan.

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,23). Ber.: C 70,82, H 6,32, N 5,17. Aus Methylnitrostilben und Natriummethylat ebenfalls nach F. Heim dargestellt. Feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102°. Auch sie waren mit unserer fraglichen Substanz nicht identisch (Mischprobe).

3. 1-Phenyl-2-[4-tolyl]-2-oxy-1-nitroäthan.

$C_{15}H_{15}O_3N$ (257,13). Ber.: C 70,00, H 5,88, N 5,45. Man löst 2 g Nitrostilben in 20 ccm Aceton und gibt nach und nach 20 ccm 10proz. Natronlauge zu. Nun erwärmt man etwas (auf 30—40°) und fügt vorsichtig unter Umschütteln 20 ccm Wasser zu, wobei die Lösung klar bleiben muß. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die nun farblos gewordene Lösung nochmals mit etwas Wasser verdünnt und in der Kälte mit Kohlendioxyd übersättigt. Der ausgefallene farblose Niederschlag schmilzt bei 87—91°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus warmem Methylalkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 96°. Eine Mischprobe mit der Substanz, deren Natur aufzuklären war, ergab eine Depression von 13°.

Da es nicht gelungen war, die Substanz vom Schmelzpunkt 93° mit einem der drei oben synthetisch hergestellten Stoffe zu identifizieren, bestand noch folgende Möglichkeit:

Die drei oben beschriebenen Nitroäthane treten in zwei stereoisomeren Formen auf, von denen bei der Darstellung jeweils die eine in überwiegender Menge entsteht[2]). Es konnte also noch versucht werden, unsere Substanz in eines der drei oben gefaßten Stereoiso-

1) F. Heim, B. **44**, 2013 (1911).
2) F. Heim, B. **44**, 2014 (1911).

meren überzuführen. Zu diesem Zweck wurde etwas Substanz in kalter methylalkoholischer Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure ausgefällt. Der ausgefallene farblose Niederschlag zeigte nach dem Umkristallisieren (Nädelchen!) einen Schmelzpunkt von 102° und gab mit dem oben hergestellten Methoxynitroäthan keine Depression. Der Versuch führte auch bei Verwendung von äthylalkoholischer Natronlauge zum selben Ergebnis. Die fragliche Substanz ist demnach eines der beiden Stereoisomeren des 1-Phenyl-2-[4-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthans.

Nun versuchten wir noch festzustellen, wie das Methoxynitroäthan entstanden war; doch ist vorwegzunehmen, daß unsere dahingehenden Versuche zu keinem positiven Ergebnis führten, und wir über die Art der Entstehung des Methoxynitroäthans keine begründete Ansicht zu äußern vermögen.

1. Eine Umätherung des eventuell aus Methylnitrostilben und dem bei der Kondensation zugesetzten Äthylalkohol primär entstandenen Äthylalkoholadditionsproduktes ist nicht möglich, denn bei zwölfstündigem Kochen von 1-Phenyl-2-[4-tolyl]-2-äthoxy-1-nitroäthan mit der 250fachen Menge Methylalkohol am Rückflußkühler liefert alles Äthoxynitroäthan unverändert zurück.

2. Ebensowenig ist eine direkte Anlagerung von Methylalkohol an das Nitrostilben anzunehmen, denn als 2 g Methylnitrostilben mit 150 ccm Methylalkohol in der Bombe 7 Stunden lang auf 150° erhitzt wurden, blieb das meiste Nitrostilben unverändert, und daneben waren nur wenige farblose, in Alkohol schwer lösliche Nädelchen gebildet. Diese schmolzen bei 205—206° und man kann annehmen, daß hier wohl ein Isoxazol[1]) entstanden war.

---

1) Vgl. J. Meisenheimer und K. Weibezahn, B. 54, 3195 (1921).

II. Über die Oxime des m-Methylbenzils.

Theoretischer Teil.

Man geht wiederum von dem entsprechenden Nitrostilben aus, das man diesmal durch Kondensation von m-Toluylaldehyd mit Phenylnitromethan nach E. Knoevenagel und L. Walter[1]) erhält.

Diese Kondensation ist bereits von W. Jellinghaus[2]) versucht worden. Trotzdem Jellinghaus sich sehr bemühte, möglichst reine Ausgangsmaterialien zu verwenden, gelang es ihm nicht, zum kristallisierten Methylnitrostilben zu gelangen. — Es scheint, daß die meta-ständige Methylgruppe auf die Bildung des 3-Methyl-7′-nitrostilbens einen ungünstigen Einfluß ausübt[3]), denn die Darstellung der o-und p-Methylnitrostilbene[4]) geht glatt. — Die Kondensation verlief äußerlich betrachtet durchaus normal: Das gelbe Reaktionsgemisch trübte sich unter Wasserabscheidung und färbte sich allmählich dunkel. Kristallisation konnte aber, trotz Reinigung der Kondensationsöle auf jede erdenkliche Weise, in keinem Fall erreicht werden. Die gereinigten Kondensationsöle gaben übrigens bei ihrer Analyse Werte, die recht gut auf Methylnitrostilben stimmten.

Da nun auch alle von uns angestellten Versuche, den Aldehyd mit dem Phenylnitromethan auf andere Art, mittels Phosphorpentoxyd, oder konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Kalilauge, zum Methylnitrostilben zu kondensieren, fehlschlugen, und auch die

---

1) B. 37, 4509 (1904).

2) W. Jellinghaus, Diss. Tübingen 1926.

3) Vgl. H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926.

4) J. Link, Diss. Tübingen 1927; U. v. Kummer, Diss. Tübingen 1926; siehe auch diese Arbeit I. Teil.

Verwendung anderer organischer Basen an Stelle des von Knoevenagel und Walter verwendeten Methylamins nicht zum Ziel führte, kehrten wir zu den ursprünglichen Versuchen von Jellinghaus zurück und versuchten auf dem von ihm angegebenen Weg die gereinigten Kondensationsöle in Acetaloxim überzuführen:

Durch Behandeln der sicher zum überwiegenden Teil aus Methylnitrostilben bestehenden Öle mit Natriummethylat gelangt man zum 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan (II).

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH = \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}} \cdot C_6H_5$ Natriummethylat ⟶

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_5$

Beide möglichen Stereoisomeren dieses Nitroäthans lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol fassen. Das eine, welches zum überwiegenden Teil bei der Darstellung entsteht, schmilzt bei 89°, das andere bei 129°. Daß es sich hier wirklich um Stereoisomere handelt, wird unter anderem dadurch bewiesen, daß sie sich beide gleicherweise in Acetaloxim überführen lassen. Außerdem läßt sich das höherschmelzende in das niedrigschmelzende umwandeln: Aus der Lösung des höherschmelzenden in methylalkoholischem Kali fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd im wesentlichen die niedrigerschmelzende Modifikation aus.

Jellinghaus hat diese beiden Stoffe als stereoisomere 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-oxy-1-nitroäthane (III), also als Wasseradditionsprodukte an das Methylnitrostilben, angesprochen.

III. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_5$

Dem ist aber sicher nicht so, denn ihre Entstehungsweise[1]), ihre relative Beständigkeit und ihre Analyse rechtfertigen die von uns aufgestellte Formel eines Methylalkoholadditionsproduktes. — Um die

1) J. Meisenheimer und F. Heim, A. **355**, 271 (1907); F. Heim, B. **44**, 2013 (1911).

von ihm aufgestellte Formel zu stützen, hat Jellinghaus das bei 129° schmelzende Isomere mit Zink und Essigsäure reduziert und so ein Amin erhalten, dessen Chlorhydrat er analysierte. Zum Vergleich haben wir nun das niedrigerschmelzende Isomere (Schmelzpunkt 89°) ebenfalls reduziert und bei der Chlorbestimmung einen Wert erhalten, der mit Sicherheit das Vorliegen eines 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-aminoäthans erkennen läßt. Das Jellinghaus'sche Amin ist offensichtlich das andere Stereoisomere dieses Methoxy-aminoäthans.

Das 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan (II) läßt sich nun ohne jede Schwierigkeit durch Schmelzen mit methylalkoholischem Kali in das α_1-Acetaloxim (III) überführen. Dieses Acetaloxim hat schon Jellinghaus in Händen gehabt, mußte aber hier die weiteren Versuche aus Mangel an Material abbrechen.

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)-CH(NO_2) \cdot C_6H_5$ —methylalkohol. Kali→

III. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3O)(OCH_3)-CH(NO_2) \cdot C_6H_5$

Inzwischen war es uns gelungen, bei der Aufarbeitung eines Kondensationsansatzes eine Probe des gereinigten Kondensationsöls zur Kristallisation zu bringen und nachdem wir einmal im Besitz des festen 3-Methyl-7'-nitrostilbens waren, gelang die Darstellung größerer Mengen davon leicht:

Man versieht den Reaktionsansatz, der einen Überschuß von wenigen Prozenten an Aldehyd enthält, nach siebentägigem Stehen im Dunkeln mit einem Impfkristall und stellt ihn weitere drei Tage in den Eisschrank. Dabei erstarrt der größere Teil (bis zu 65%) der Kondensationsmasse. Längeres Stehen ist nicht ratsam, da sich dann der Kondensationsansatz zu zersetzen beginnt. Die vom festen Nitrostilben getrennten Mutterlaugen werden in der weiter oben beschriebenen Weise nach wie vor über das Methylalkoholadditionsprodukt (II) zum Acetaloxim weiterverarbeitet. Das 3-Methyl-7'-nitrostilben selbst wird direkt in bekannter Weise mit methylalkoholischem Kali in das Acetaloxim übergeführt.

Das α_1-Monoxim entsteht aus dem Acetaloxim durch Erwärmen mit Eisessig. Es schmilzt bei 113°, sein Natriumsalz ist orangefarben. Die Tiefe des Farbtons einer Lösung der Natriumsalze der Monoxime dieser Reihe kann als Maß für die Stabilität des betreffenden Oxims betrachtet werden[1]). Unser α_1-Monoxim ist wesentlich stabiler als das α_2-Monoxim[2]), was unter anderem schon daraus hervorgeht, daß sein Benzoylderivat ohne Schwierigkeit hergestellt werden kann. Die Verseifung des Benzoylderivates erfolgt, wie bei allen α-Monoximen, unter völligem Zerfall des Moleküls: es entsteht Benzonitril, Benzoesäure und m-Toluylsäure.

Behandelt man das Acetaloxim längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man das stabile β_1-Monoxim vom Schmelzpunkt 134°. Das Natriumsalz ist rein gelb. Das Benzoylderivat liefert bei der Verseifung β_1-Monoxim zurück und Benzoesäure.

Die Darstellung des γ-Dioxims aus dem β_1-Monoxim bot beträchtliche Schwierigkeiten. Wurde ohne besondere Vorsichtsmaßregeln oximiert, so war das Ergebnis immer ein Gemisch von viel α-Dioxim neben wenig γ-Dioxim. Nur wenn man mit möglichst reinen Ausgangsmaterialien arbeitet und die Oximierung durch Stehenlassen in der Kälte zu Ende führt, gelangt man zu einem reinen γ-Dioxim, das mit 1 Mol Kristallbenzol kristallisiert und bei 118° schmilzt. Häufig erhält man auch ein kristallbenzolhaltiges Dioxim vom Schmelzpunkt 93°; dieses verwittert an der Luft wesentlich rascher als die höherschmelzende Modifikation. Durch Animpfen ihrer benzolischen Lösung lassen sich beide Modifikationen ineinander überführen. Beide geben dasselbe Dibenzoylderivat. Die Verseifbarkeit dieses Dibenzoylderivates zum Anhydrid (Schmelzpunkt 37°) erhellt die amphi-Struktur unseres Dioxims. Die Verseifung erfolgt leichter als die des Dibenzoyl-δ-dioxims[2]). — Das γ-Dioxim ist wesentlich unbeständiger, als das δ-Dioxim, was schon daraus hervorgeht, daß es sich bei längerem Kochen mit Benzol langsam in α-Dioxim umlagert. — Merkwürdig bleibt, daß ein einziges Mal auch eine spontane Umlagerung in β-Dioxim erfolgte. Der Vorgang konnte nicht wieder realisiert werden. — Zwei-

1) J. Link, Diss. Tübingen 1927.
2) H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926.

stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge verwandelt das γ-Dioxim zur einen Hälfte in α-Dioxim, zur andern in Anhydrid. Beim δ-Dioxim erfordert diese Reaktion längeres Kochen.

Die Oxydation des γ-Dioxims führt zum α-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan vom Schmelzpunkt 75,5°, das mit dem aus dem δ-Dioxim hergestellten β-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan (Schmelzpunkt 77,5°) bei der Mischprobe eine Depression von 14,5° gibt. — Die Reduktion liefert γ-Dioxim zurück.

Praktischer Teil.

m-Xylylchlorid.

Für die Chlorierung des m-Xylols zu m-Xylylchlorid empfiehlt sich die Vorschrift von Th. Posner und G. Schreiber[1]). In Ermangelung eines Quarzkolbens wurde in unserem Falle ein Jenenser Rundkolben und an Stelle der angegebenen beiden Uviollampen eine Quecksilberdampflampe verwendet. Die Ausbeuten waren nicht ganz so gut wie dort.

m-Toluylaldehyd.

Die Überführung des m-Xylylchlorids in den m-Toluylaldehyd wurde nach dem DRP. von G. Blanc[2]) ausgeführt und der rohe Aldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt. Der Aldehyd geht in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre unter 14 mm Druck bei 80° als farbloses Öl über.

3-Methyl-7′-nitrostilben.

Die Kondensation von m-Toluylaldehyd mit Phenylnitromethan erfolgt wieder nach E. Knoevenagel und L. Walter[3]).

---

1) B. **57**, 1137 (1924).
2) DRP. 347 583; Friedländer, XIII 1107 (1916—1921).
3) B. **37**, 4509 (1904).

Trotz der größten Sorgfalt, die wir auf die Reinigung der Ausgangsmaterialien verwendeten, gelang es lange nicht, die angesetzten Kondensationen zum Erstarren zu bringen: Die Kondensationsöle wurden nach mehrtägigem Stehen gewöhnlich durch Aufnehmen in Äther, Waschen mit Bisulfit (zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds), mit verdünnter Natronlauge (zur Entfernung von Phenylnitromethan) und Wasser gereinigt. Die gut gewaschene ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther verdampft und das zurückbleibende hellbraune Öl mit den verschiedensten Lösungsmitteln angerieben; doch konnte in keinem Fall Kristallisation erreicht werden. — Die Destillation einer Probe des gereinigten Öls im Vakuum lieferte neben einem kleinen Vorlauf, der im wesentlichen aus Aldehyd und Phenylnitromethan bestand, ein unter 14 mm Druck bei 195° übergehendes hellgelbes, sehr viskoses Öl, das ebensowenig zum Erstarren zu bringen war. Es löste sich spielend in methylalkoholischem Kali und erstarrte beim späteren Animpfen mit Nitrostilben vollständig.

Erst als man einen Kondensationsansatz aufarbeitete, der vorneweg 2—3% Aldehyd im Überschuß enthielt, und den Äther vorsichtig abdestillierte, zuletzt im Vakuum, gelang es, das gereinigte Kondensationsöl durch Anreiben mit Methylalkohol zum Kristallisieren zu bringen. Als die brauchbarste Darstellungsmethode des 3-Methyl-7′-nitrostilbens erwies sich nun die folgende:

12,5 g frisch destillierter m-Toluylaldehyd und 13,7 g Phenylnitromethan werden vermischt und 0,53 g Methylaminchlorhydrat, 0,23 g kalzinierte Soda und 10 Tropfen absoluter Alkohol zugesetzt. Das Gemisch wird gut durchgeschüttelt und verschlossen ins Dunkle gestellt (dies ist wesentlich!). Die zunächst nahezu farblose Kondensationsflüssigkeit wird schon nach eintägigem Stehen unter Abscheidung von Wasser trüb hellgelb. Nach 7 Tagen ist das Maximum der Wasserabscheidung im allgemeinen erreicht. Das Öl selbst ist zähflüssig geworden und besitzt hellbraune Farbe. Nun gibt man einen Impfkristall zu und stellt bis zur Beendigung der Kristallisation, die nach 3 Tagen erreicht ist, in den Eisschrank. Man saugt den Kristallbrei ab und wäscht mit Wasser und wenig Methylalkohol. Die Ausbeute an rohem Nitrostilben beträgt etwa 65% der Theorie. Die Mutterlauge wird vorteilhaft auf

die unten beschriebene Weise zum Methylalkoholadditionsprodukt des Nitrostilbens weiter verarbeitet, da bei noch längerem Stehen des Öls unter Dunkelfärbung allmähliche Zersetzung eintritt.

Der Schmelzpunkt des rohen Nitrostilbens (44°) wird durch dreimaliges Umlösen aus Methylalkohol auf 51° erhöht. Die blaßgelben Nädelchen des 3-Methyl-7′-nitrostilbens sind in Methylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform gut löslich, schwerer in Eisessig, schwer in Petroläther und Ligroin.

0,1324 g Subst.: 0,3650 g CO_2, 0,0656 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 6,6 ccm trockn. N (18°, 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11).

Ber.: C 75,28, H 5,49, N 5,86.

Gef.: C 75,21, H 5,54, N 5,90.

1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan.

(Methylalkoholadditionsprodukt des 3-Methyl-7′-nitrostilbens) [1]).

25 g des gereinigten Kondensationsöls werden in 75 ccm Methylalkohol gelöst und dazu unter Kühlung nach und nach 30 ccm Methylalkohol, in dem 4,8 g Natrium gelöst sind, zugegeben. Die ursprünglich hellgelbe alkoholische Lösung wird dabei hellbraun; man läßt sie 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Darauf verdünnt man mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser, wobei ein feiner, farbloser Niederschlag ausfällt, der — weil er sich schlecht filtrieren läßt — ausgeäthert wird. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt eine schmutziggelbe Kristallmasse vom Schmelzpunkt 150°. Durch zweimaliges Umlösen aus viel Methylalkohol erhält man farblose, verfilzte Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 156°, die außer in Äther in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Ausbeute ist wechselnd, meist etwa 6% des gereinigten Kondensationsöls. Der Analyse zufolge liegt unter Berücksichtigung der Entstehungsweise [2]) α, γ-Diphenyl-β-[3-tolyl]-isoxazol vor.

1) Man vgl. J. Meisenheimer und F. Heim, A. **355**, 271 (1907); F. Heim, B. **44**, 2013 (1911).

2) F. Heim, B. **44**, 2016 (1911).

0,1121 g Subst.: 0,3481 g CO_2, 0,0557 g H_2O. — 0,1327 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (21°, 728 mm).

$C_{22}H_{17}ON$ (311,14).

Ber.: C 84,85, H 5,51, N 4,50.

Gef.: C 84,79, H 5,57, N 4,69.

Die bei weitem den Hauptteil an Substanz enthaltende alkalische Lösung gibt bei langem Einleiten von Kohlendioxyd einen farblosen, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 78° schmilzt. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie (auf reines Nitrostilben berechnet). Manchmal fällt an Stelle des Niederschlags ein gelbes Öl, das durch Anreiben mit Methylalkohol zum Erstarren gebracht werden kann. Es liegt hier offensichtlich das 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan vor. Ein reines Produkt erhält man aber erst nach zehn- bis zwölfmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol. Farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 89°, in Alkoholen und Benzol leicht, in Äther etwas schwerer löslich. Dieselbe Substanz erhält man übrigens aus kristallisiertem 3-Methyl-7′-nitrostilben durch Lösen in methylalkoholischem Alkali und Ausfällen mit Kohlendioxyd.

0,1536 g Subst.: 0,3980 g CO_2, 0,0874 g H_2O. — 0,1347 g Subst.: 6,2 ccm trockn. N (19°, 739 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,23).

Ber.: C 70,82, H 6,32, N 5,17.

Gef.: C 70,69, H 6,37, N 5,35.

Läßt man die beim Umkristallisieren des rohen Methylalkoholadditionsproduktes sich ansammelnden alkoholischen Mutterlaugen an der Luft verdunsten, so finden sich neben den nadelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 89° noch farblose, stark lichtbrechende Täfelchen. Sie schmelzen nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 129°, lösen sich in Alkali und sind in Äther ziemlich schwer löslich. Es handelt sich hier um das andere mögliche Stereoisomere des bei 89° schmelzenden Stoffes, denn beide lassen sich durch Verschmelzen mit methylalkoholischem Kali in Acetaloxim (siehe unten) umwandeln.

0,1240 g Subst.: 0,3214 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1020 g Subst.: 4,9 ccm trockn. N (18°, 727 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,23).
Ber.: C 70,82, H 6,32, N 5,17.
Gef.: C 70,71, H 6,42, N 5,39.

Reduktion des Methylalkoholadditionsproduktes vom Schmelzpunkt 89°: 1 g des bei 89° schmelzenden Stoffes wird in 30 ccm Eisessig kalt gelöst, mit 7 g Zinkstaub versetzt und nach und nach mit Wasser verdünnt. Den ungelösten Teil des Zinks bringt man durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure in Lösung, eventuell durch Kochen. Nach dem Abfiltrieren wird die klare Lösung solange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis sich das ausgefällte Zink wieder gelöst hat. Man äthert aus; beim Verdampfen des Äthers bleibt ein farbloses Öl zurück, das beim Anreiben mit verdünnter Salzsäure erstarrt. Schmelzpunkt des Rohproduktes 215° (unscharf), Ausbeute 0,7 g. Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure liefert kleine farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 223°. Mit der von W. Jellinghaus[1]) aus dem bei 129° schmelzenden Methylalkoholadditionsprodukt durch Reduktion dargestellten Substanz (Schmelzpunkt 233°) gibt unser Reduktionsprodukt bei der Mischprobe eine Depression. Offenbar haben wir das zweite stereoisomere Chlorhydrat des 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-aminoäthans vor uns. Das Chlorhydrat enthält Kristallwasser, das es zum Teil schon im Schwefelsäureexsikkator abgibt. Vollständig wasserfrei erhält man es durch zweistündiges Trocknen im Vakuum bei 80°. Die wässerige Lösung des getrockneten Chlorhydrats wurde nach Volhard titriert:
0,2310 g getrocknete Subst. verbrauchten 8,15 ccm 1/10 n $AgNO_3$.
$C_{16}H_{19}ON.HCl$ (277,63). Ber.: Cl 12,77, Gef.: Cl 12,51.

α-3-Methylbenzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal (α_1-Acetaloxim).

5 g 3-Methyl-7'-nitrostilben oder 5 g 1-Phenyl-2-[3-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan werden mit 50 ccm 30proz. methylalkoholischem Kali der Schmelze unterworfen — ganz wie beim α_1-Acetaloxim des p-Methylbenzils (siehe dort) — und ebenso erfolgt auch die weitere Aufarbeitung. Schmelzpunkt des Rohproduktes 207° (Zersetzung),

1) W. Jellinghaus, Diss. Tübingen 1926.

Ausbeute 80—85% der Theorie. Aus den alkalischen Mutterlaugen lassen sich durch Fällen mit Kohlendioxyd weitere 2—6% Acetaloxim gewinnen.

Zur Umkristallisation löst man in der 25- bis 30fachen Menge kochendem Methylalkohol. Beim Erkalten kristallisiert aber kaum die Hälfte aus. Einengen der Lösung durch gewöhnliches Abdestillieren des Alkohols ist nicht zu empfehlen, da sich die Lösung unter Zersetzung des Acetaloxims braun färbt. Man dampft deshalb mit Vorteil das Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch dreimaliges Umlösen erhält man die Substanz rein vom Schmelzpunkt 214°.

In den Mutterlaugen fanden sich wechselnde Mengen Isoxazol und zwar um so mehr, je länger die Acetaloxim-Schmelze dauerte und je unreiner das Ausgangsmaterial war. Aus dem letzteren Grund ist es unvorteilhaft, das Acetaloxim direkt aus dem gereinigten Kondensationsöl herzustellen.

Das Acetaloxim kristallisiert in farblosen, langen Nadeln und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich.

0,1252 g Subst.: 0,3281 g CO_2, 0,0760 g H_2O. — 0,1260 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (20°, 745 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16).
Ber.: C 71,54, H 6,71, N 4,91.
Gef.: C 71,49, H 6,79, N 5,08.

α-3-Methylbenzil-7′-oxim (α_1-Monoxim).

2 g gut pulverisiertes Acetaloxim wird mit der vierfachen Menge Eisessig auf dem Dampfbad 1¼ Stunden lang erwärmt. Die klare Lösung gießt man in Eiswasser, knetet die ausgefallene, farblose, zähe Masse gut durch, bis sie erstarrt, saugt ab und trocknet im Schwefelsäureexsikkator. Das nunmehr spröde Produkt schmilzt bei 92°. Ausbeute nahezu quantitativ. α_1-Monoxim kristallisiert aus Benzol in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 113°. Die Mutterlaugen enthalten sehr wenig β_1-Monoxim.

Das Oxim ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Ligroin. Mit β_1-Monoxim erhält man bei der Mischprobe eine Depression (auf 95°). Das Natriumsalz des α_1-Monoxims

ist orangefarben und schwerer löslich als das rein gelbe Natriumsalz des β_1-Monoxims. In alkoholischem Pyridin gelöst gibt das α_1-Monoxim mit Kobaltsalz eine intensiv gelbbraune Färbung; β_1-Monoxim gibt diese Reaktion nicht.

0,1121 g Subst.: 0,3086 g CO_2, 0,0554 g H_2O. — 0,1019 g Subst.: 5,4 ccm trockn. N (20°, 743 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11).
Ber.: C 75,28, H 5,49, N 5,86.
Gef.: C 75,08, H 5,53, N 6,04.

Benzoyl-α_1-monoxim.

Zu einer Lösung von 1 g α_1-Monoxim in 5 ccm Pyridin tropft man unter Eiskühlung 0,6 ccm Benzoylchlorid. Es scheidet sich eine farblose Kristallmasse ab. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen (bei Zimmertemperatur erfolgt Umlagerung in Benzoyl-β_1-monoxim), gießt dann in eiskalte verdünnte Schwefelsäure und knetet das ausgefallene, grauweiße Harz bis zum Erstarren gut durch. Das im Vakuumexsikkator getrocknete spröde Rohprodukt schmilzt bei 86°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol liefert das Benzoyl-α_1-monoxim in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 91°, Ausbeute 90% der Theorie. In den Mutterlaugen findet sich immer etwas Benzoyl-β_1-monoxim.

0,1362 g Subst.: 5,0 ccm trockn. N (19°, 744 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15). Ber.: N 4,08.
Gef.: N 4,21.

Verseifung des Benzoyl-α_1-monoxims[1]).

0,28 g reines Benzoyl-α_1-monoxim wurden in 8 ccm warmem Methylalkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit 3 ccm 10proz. Natronlauge versetzt. Dabei färbte sich die Lösung gelb und roch nach Benzoesäuremethylester und gleichzeitig schwach nach Benzonitril. Nach kurzem Erwärmen (5 Minuten) auf dem Dampfbad war nur noch der Geruch des Benzonitrils wahrzunehmen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mehrmals ausgeäthert und nach

1) Analog dem Verfahren B. 57, 286 (1924).

Verdampfen des Äthers die Ausbeute an zurückbleibendem Benzonitril bestimmt.

Benzonitril: Ber.: 84 mg, Gef.: 74 mg.

Zum sicheren Nachweis des Benzonitrils wurde dieses durch Kochen mit Natronlauge zur Benzoesäure verseift und die letztere auf übliche Weise identifiziert.

Aus der vom Benzonitril befreiten alkalischen Mutterlauge wurde der Alkohol verjagt und Kohlendioxyd eingeleitet; dabei fielen sehr geringe Mengen eines Oxims aus, das nach dem Trocknen im Exsikkator bei 116° schmolz. — Es dürfte sich hier um β_1-Monoxim handeln, welches durch α_1-Monoxim verunreinigt ist. — Bei weiterem Verdünnen des Filtrats mit Wasser fielen noch 3—4 mg eines farblosen Niederschlags (kleine verfilzte Nadeln) mit einem Schmelzpunkt von 105°.

Jetzt wurde das alkalische Filtrat auf dem Dampfbad eingeengt, mit Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Kristallmasse zeigte einen Schmelzpunkt von 69°. Es liegt ein Gemisch von Benzoesäure und m-Toluylsäure vor. Ausbeute: Ber.: 210 mg, Gef.: 200 mg.

β-3-Methylbenzil-7′-oxim (β_1-Monoxim).

Die Darstellung erfolgt auf dieselbe Weise wie beim β_1-Monoxim des 4-Methylbenzils (siehe dort) beschrieben; auch hier ist eine Reinigung über die Lösung des Natriumsalzes geboten, wenn man als Ausgangsmaterial weniger reines Acetaloxim verwendet.

Das rohe β_1-Monoxim schmilzt unscharf bei 128°. Zur Analyse kristallisiert man zweimal aus Chloroform um. Große wasserklare Kristallaggregate vom Schmelzpunkt 134°, die in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich sind.

0,1112 g Subst.: 0,3066 g CO_2, 0,0548 g H_2O. — 0,1242 g Subst.: 6,4 ccm trockn. N (18°, 734 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11).

Ber.: C 75,28, H 5,49, N 5,86.

Gef.: C 75,21, H. 5,51, N 5,92.

Benzoyl-β_1-monoxim.

Auch hier entspricht die Darstellung derjenigen des Benzoyl-β_1-monoxims beim 4-Methylbenzil und bietet nichts Neues. Die Ausbeute ist wieder quantitativ. Das Rohprodukt besitzt einen Schmelzpunkt von 111°. Umkristallisieren aus Alkohol erhöht ihn auf 120°.

0,1584 g Subst.: 0,4466 g CO_2, 0,0720 g H_2O. — 0,1098 g Subst.: 4,1 ccm trockn. N (19°, 735 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15).
Ber.: C 76,93, H 5,00, N 4,08.
Gef.: C 76,92, H 5,09, N 4,22.

γ-3-Methylbenzil-dioxim (γ-Dioxim).

2 g reinstes β_1-Monoxim (Schmelzpunkt 134°) löst man in 40 ccm reiner 10proz. Natronlauge und gibt unter guter Kühlung in kleinen Portionen 4 g fein gepulvertes, aus Methylalkohol umkristallisiertes Hydroxylaminchlorhydrat zu. Die gelbe Lösung läßt man 14 Stunden lang im Eisschrank stehen bis sie nur noch schwach gelb gefärbt ist, verdünnt nun mit 50 ccm Eiswasser, überschichtet mit Äther und leitet unter Eiskühlung bis zur Sättigung Kohlendioxyd ein. Man trocknet die Ätherlösung kurz mit Chlorcalcium und vertreibt den Äther im Vakuum bei höchstens 25°. Es bleibt ein nahezu farbloses Harz zurück, das im Schwefelsäureexsikkator getrocknet spröde wird, bei 89° sintert und bei 93° klar schmilzt. Das Harz löst man in warmem Benzol, läßt das Benzol an der Luft verdunsten und erhält so zunächst drusenförmige Kristallaggregate von sehr unscharfem Schmelzpunkt (90—116°). Nach zweimaligem weiteren Umkristallisieren aus Benzol sind sie analysenrein und zeigen einen Schmelzpunkt von 118°. Die farblosen Kristalle enthalten 1 Mol Kristallbenzol und verwittern schon bei längerem Stehen an der Luft, vollständig verlieren sie ihr Kristallbenzol im Vakuumtrockner bei erhöhter Temperatur und schmelzen dann bei 126,5°.

0,7106 g Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 80° binnen 5 Stunden 0,1600 g an Gewicht.

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + 1\ C_6H_6$ (332,2).
Ber.: C_6H_6: 23,50. Gef.: C_6H_6 22,52.

0,1155 g getrocknete Subst.: 0,2999 g CO_2, 0,0588 g H_2O. — 0,1367 g getrocknete Subst.: 13,4 ccm trockn. N (21°, 738 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13).

Ber.: C 70,83, H 5,55, N 11,02.

Gef.: C 70,84, H 5,70, N 11,05.

Das γ-Dioxim ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausnahme Petroläther und Ligroin. Sein Natriumsalz ist farblos. Das γ-Dioxim ist nicht sehr beständig: Bei längerem Kochen mit Benzol erfolgt langsame Umwandlung in α - Dioxim. — Ebenso entsteht beim Kochen mit 10proz. Natronlauge zur einen Hälfte ziemlich reines α-Dioxim (Schmelzpunkt 208°, durch Mischprobe identifiziert), zur andern Hälfte Furazan (Schmelzpunkt 33,5°, ebenfalls durch Mischprobe bestimmt). Die Reaktion war nach zweistündigem Kochen beendet. — Auch bei den Versuchen zur Darstellung des γ-Dioxims (siehe unten) wurde anfänglich hauptsächlich α-Dioxim erhalten.

Bemerkenswert ist, daß sich ein einziges Mal das γ-Dioxim beim Umkristallisieren aus heißem Benzol spontan in fast reines β - Dioxim umlagerte (Schmelzpunkt 146°). Nach nochmaligem Umlösen aus Benzol war der Schmelzpunkt der kristallbenzolhaltigen ziemlich schwer löslichen Nädelchen des β-Dioxims auf 150° gestiegen; sie schmolzen mit reinem α-Dioxim (220°) gemischt bei 160°, mit reinem γ-Dioxim (118°) gemischt bei 85°, mit reinem β-Dioxim[1]) ergaben sie keine Depression. — Der Vorgang war nicht reproduzierbar.

Ursprüngliche Versuche zur Darstellung des γ-Dioxims: Versucht man mit nicht ganz reinem Ausgangsmaterial oder ohne besonders vorsichtige Arbeitsweise das γ-Dioxim darzustellen, so erhält man als Rohprodukt der Oximierung gelbliche bis rötliche Harze, die im Vakuumexsikkator zu einer spröden Masse erstarren und beim Zerdrücken an der Luft gierig Wasser anziehen. Bei den verschiedenen so angestellten Versuchen wurden sehr wechselnde und unscharfe Schmelzpunkte gefunden, etwa: Sinterung bei 125°, 152°; klare Schmelze bei 164°, 180°. Umlösen aus Benzol lieferte ebenfalls kein einheitliches Produkt.

---

1) H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926.

Deshalb wurde das gepulverte und nochmals getrocknete Harz mit wenig kaltem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die Rückstände zeigten ebenfalls wechselnde Schmelzpunkte (162°, 190°, 202°). Durch Umkristallisieren aus viel Methylalkohol ließen sich daraus bis zu 75% des getrockneten Ausgangsmaterials reines α-Dioxim vom Schmelzpunkt 220° (Bad 190°) gewinnen. Die alkoholischen Mutterlaugen waren durchweg tief rot gefärbt. Das α-Dioxim wurde durch Mischprobe mit aus β_2-Monoxim gewonnenem α-Dioxim[1]) identifiziert. Mit Kobaltsalz gab die alkoholische Pyridinlösung des α-Dioxims eine prächtige, tief dunkel braunrote Färbung (die andern Dioxime geben diese Reaktion nicht).

Aus dem Schwefelkohlenstoffauszug wurde der darin gelöste Teil der Oximierung durch Versetzen mit Ligroin als farblose harzige Masse ausgefällt. Die Ausbeute betrug nie mehr als 10%. Nach dem Trocknen im Schwefelsäureexsikkator besaß die nunmehr spröde Substanz einen Schmelzpunkt von 55°. Die Lösung in Benzol hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft farblose, schlecht definierte Kristalle, die bei 86° sinterten und bei 93° schmolzen. — Daneben fanden sich einigemal drusenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 191°, die als α-Dioxim bestimmt wurden. — Durch weiteres Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt nicht verbessert werden, trotzdem eine Lösung der Substanz in verdünnter Natronlauge immer noch schwach gelbe Farbe zeigte.

Es wurde deshalb versucht, eine Reinigung über das Natriumsalz des Oxims zu erzielen. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion der bei 93° schmelzenden Kristalle in mäßig erwärmter 18proz. Natronlauge gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte das entstandene Natriumsalz in farblosen Nädelchen aus. Aus ihrer Lösung in wenig Wasser fiel beim Einleiten von Kohlendioxyd ein fast farbloses Harz, das nach dem Trocknen bei 94° schmolz (Sinterung bei 86°). Umlösen aus warmem Benzol lieferte farblose Kristallwärzchen vom Schmelzpunkt 93° (Sinterung bei 86°). Inzwischen war das bei 118° schmelzende γ-Dioxim gefunden worden, womit die Lösung der bei 93° schmelzenden Substanz angeimpft wurde. Es kristallisierte γ-Dioxim vom Schmelzpunkt 118° aus.

1) H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die bei 118° schmelzenden und die bei 93° schmelzenden Kristalle des γ-Dioxims sich lediglich durch verschiedenen Kristallbenzolgehalt unterscheiden. Die niedriger schmelzende Modifikation verwittert an der Luft wesentlich rascher als die bei 118° schmelzende. Durch Animpfen ihrer Lösungen lassen sie sich ohne weiteres ineinander überführen. Aus beiden erhält man ein und dasselbe Dibenzoylderivat.

Dibenzoyl-γ-dioxim.

Das Dibenzoylderivat wird nach demselben Verfahren wie das Dibenzoyl-γ-4-methylbenzil-dioxim dargestellt (s. o. S. 17).

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 60% der Theorie, der Schmelzpunkt liegt bei 115° (sehr unscharf). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das Dibenzoyl-γ-dioxim bei 108 bis 116°. Die Verbindung löst sich in Benzol und Äther leicht, in Alkoholen schwerer und in Petroläther sehr schlecht.

0,1596 g Subst.: 8,8 ccm trockn. N (20°, 728 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2). Ber.: N 6,06. Gef.: N 6,15.

Verseifung des Dibenzoyl-γ-dioxims.

150 mg Dibenzoyl-γ-dioxim wurden mit 10 ccm 10proz. Natronlauge auf dem Dampfbad 6 Stunden lang erhitzt. Das Dibenzoylderivat löste sich zunächst vollständig auf, bald begannen sich aber ölige Tröpfchen abzuscheiden. Diese wurden ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb als Rückstand ein hellgelbes Öl, das nach Animpfen mit reinem Furazan — dargestellt aus dem δ-Dioxim[1]) — erstarrte und einen Schmelzpunkt von 35° zeigte. Umkristallisieren aus Methylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 37°. Die Mischprobe mit dem aus dem δ-Dioxim hergestellten Furazan ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausbeute an Furazan 61 mg (Ber.: 76 mg).

In die ausgeätherte alkalische Lösung wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat nur eine sehr schwache Trübung ein. Beim Ausäthern und Verdampfen des Äthers verblieb ein kaum

1) H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926.

nennenswerter Rückstand. Jetzt säuerte man die Lösung mit Salzsäure an, zog die abgeschiedene Benzoesäure mit Äther aus und bestimmte diese nach dem Verdampfen des Äthers als solche. Ausbeute 65 mg (Ber.: 71 mg).

α-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan.

1 g reines, kristallbenzolhaltiges γ-Dioxim wird nach dem Lösen in 10 ccm 10proz. Natronlauge mit 40 ccm frisch dargestellter, eiskalter Natriumhypochloritlösung[1]) in der Kälte versetzt. Es fällt ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der nach etwa zehnstündigem Stehen in Eis erstarrt und dann abgesaugt wird. Er zeigte nach dem Trocknen im Schwefelsäureexsikkator einen Schmelzpunkt von 64°. Die Ausbeute ist quantitativ. Dreimal aus Alkohol umkristallisiert schmilzt das reine α-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan bei 75,5°. Mischprobe mit dem aus dem δ-Dioxim gewonnenen β-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan[2]) ergibt eine Depression von 14,5°.

Bei der Darstellung des Furoxans ist darauf zu achten, daß nur reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, da sonst das Oxydationsprodukt als Öl ausfällt, das nur sehr schwierig und unvollständig zur Kristallisation gebracht werden kann. Ganz allgemein neigt die Schmelze auch des reinen Furoxans sehr zur Unterkühlung.

Das α-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan kristallisiert in farblosen Blättchen und ist in Alkoholen, Äther, Aceton, Benzol leicht löslich.

0,1018 g Subst.: 0,2662 g CO_2, 0,0440 g H_2O. — 0,0984 g Subst.: 10,0 ccm trockn. N (20°, 735 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N$ (252,12).
Ber.: C 71,40, H 4,80, N 11,11.
Gef.: C 71,34, H 4,84, N 11,30.

Reduktion des α-Furoxans.

In eine Lösung von 170 mg α-Furoxan in 3 ccm Methylalkohol trägt man 300 mg Zinkstaub ein und läßt 120 mg Eisessig, gelöst in 1 ccm Alkohol, zutropfen. Das Reaktionsgemisch bleibt bei einer

1) Bereitet durch Sättigen von 10proz. Natronlauge mit Chlor.
2) H. O. Kauffmann, Diss. Tübingen 1926.

Temperatur von 30° eine halbe Stunde lang stehen, dann wird vom ungelösten Zink abfiltriert und vorsichtig in Eiswasser gegossen. Es fällt eine farblose, flockige, halbfeste Masse aus, die nach zweistündigem Stehen in Eis erstarrt. Nach dem Trocknen im Exsikkator zeigt die nun spröde gewordene Substanz einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (102—110°); vollständig klare Schmelze tritt erst weit höher ein. Die Mischprobe mit benzolfreiem γ-Dioxim (Schmelzpunkt 126°) ergibt keine Depression. Umkristallisieren aus Benzol erhöht den Schmelzpunkt unseres Reduktionsproduktes auf 118°. Eine Mischprobe mit kristallbenzolhaltigem γ-Dioxim (Schmelzpunkt 118°) zeigt ebenfalls keine Depression.

Anhang

Über das binäre System Azoxybenzol + 2, 4, 6-Trinitrotoluol.

J. Meisenheimer und I. Smolnikoff[1]) haben vor einiger Zeit auf präparativem Weg eine organische Molekülverbindung aus 2, 4, 6-Trinitrotoluol und Azoxybenzol, $2\,C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_3 + C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 64—66° dargestellt. Nun haben M. Giua und G. Guastalla[2]) die Gemische 2, 4, 6-Trinitrotoluol + Azoxybenzol der thermischen Analyse unterzogen und aus der Schmelzpunktskurve geschlossen, daß nur die Verbindung: 3 Trinitrotoluol + 2 Azoxybenzol beständig sei. Eine nochmalige Untersuchung des Systems erschien deshalb wünschenswert.

Zur Gewinnung der reinen Ausgangsmaterialien verwendeten wir für Azoxybenzol das Kahlbaum'sche Präparat, für das Trinitrotoluol ein schon älteres Präparat (H. König Co., Leipzig-Plagwitz). Das Azoxybenzol war schon nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol vollständig rein. Beim 2, 4, 6-Trinitrotoluol konnten wir den Schmelzpunkt nach insgesamt zwanzigmaligem Umlösen zunächst aus Methylalkohol unter Verwendung von Tierkohle und schließlich aus Äthylalkohol bei 81,3° (korr.) endgültig konstant erhalten. Es ist bemerkenswert, daß dieser Schmelzpunkt um 0,7° höher liegt, als der in der Literatur angegebene zuverlässigste Wert[3]).

Versuchsanordnung. Zum Schmelzen unserer Substanzgemische bedienten wir uns eines elektrischen Widerstandsofens: Auf ein 9 cm langes, 1,5 cm weites Reagenzglas wurde zwischen Asbestlagen ein Widerstandsdraht gewickelt und dieser Heizkörper bis zum

1) B. **53**, 369 (1920).
2) G. **55**, 646 (1925).
3) A. M. Comey, C. 1910, 382.

oberen Rand des Glases in ein mit Magnesia usta gefülltes Kästchen aus Asbestpappe gesteckt. Die zu schmelzende Mischung (meist etwa 2 g) wurde in kleine Schmelzröhrchen von 10 cm Länge und 1,2 cm Weite eingewogen, diese in die Öffnung des Ofens geschoben und mit dem herausragenden Rand festgeklemmt.

In das Schmelzröhrchen wurde ein Rührer eingeführt, der neben seiner Rotation noch eine Auf- und Abbewegung hatte. Er war aus einem langen, dünnen Glasstab hergestellt, der an seinem unteren Ende auf eine Länge von 2 cm schraubenförmige Gestalt besaß. Die Lager des Rührers waren aus Hartgummi. Die an seinem oberen Ende angebrachte Holzscheibe wurde mittels eines dazu senkrecht stehenden exzentrischen Friktionsrades betrieben. Der Hub betrug 0,8 cm. — Beim Abkühlen der Schmelze begann die Kristallisation zuerst an dem Rührer. Dieser beförderte durch die beschriebene Art seiner Bewegung die entstandenen Impfkristalle sofort und dauernd tief in die Schmelze. Es gelang uns auf diese Weise, Unterkühlung entweder ganz zu vermeiden, oder sie doch auf ein Minimum herabzudrücken. Mehr als 0,5° C Unterkühlung erhielten wir nie.

Die Temperaturmessung geschah durch ein Nickelin-Kupfer-Thermoelement, dessen in der Schmelze befindliche eine Lötstelle durch eine darüber geschobene, dünnwandige Kapillare aus Hartglas geschützt war. Die beiden anderen Lötstellen des Elements wurden mit Eis gekühlt. Zur Messung des Thermostromes diente ein Spiegelgalvanometer, das im Nebenschluß zum Thermoelement lag. Ein Teilstrich unserer Skala entsprach 0,2° C, so daß 0,1° noch mit Sicherheit abgelesen werden konnte.

Aufnahme der Abkühlungskurven. Das Substanzgemisch wurde eingeschmolzen und das Thermoelement so befestigt, daß seine Lötstelle sich möglichst in der Mitte der Schmelze befand. Unter lebhaftem Rühren wurde die Temperatur fünf Minuten lang etwa 5° über dem Schmelzpunkt erhalten. Nach Ausschalten des Heizstromes wurde der Galvanometerausschlag von 10:10 Sekunden abgelesen.

Die am Galvanometer abgelesenen Werte wurden in üblicher Weise aufgetragen und an Hand der Abkühlungskurven die Haltepunkte bestimmt und für die Eutektika die Haltezeiten ausgemessen. Von

jeder Schmelze wurde die Abkühlungskurve mindestens zweimal aufgenommen.

Einwage			Mol.-%		Gew.-%		Haltepunkte			Haltezeiten der Eutektika in Sekunden		
Trinitrotoluol	Azoxybenzol	Summe	Trinitrotoluol	Azoxybenzol	Trinitrotoluol	Azoxybenzol	Erstarrungspunkt	Eutektikum	2. Eutektikum u. Unterkühlung			
2,0539	—	2,0539	100	—	100	—	81,3°	—	—	—	—	—
1,8963	0,1143	2,0106	93,54	6,46	94,10	5,90	76,9°	69,7°	60,0°	500	100	(60)
1,8018	0,2169	2,0187	87,88	12,12	89,55	10,45	73,3°	69,7°	61,7°	550	100	(100)
1,7524	0,2604	2,0128	85,37	14,63	87,06	12,94	71,9°	69,7°		250		
1,7058	0,3037	2,0095	83,05	16,95	84,89	15,11	69,3°	63,1°			230	
1,7189	0,3536	2,0725	80,92	19,08	82,94	17,06	68,6°	63,1°			400	
1,7299	0,4032	2,1331	78,91	21,09	81,10	18,90	67,5°	63,8°	62,5°		450	(160)
1,5439	0,4341	1,9780	75,65	24,35	78,05	21,95	66,1°	63,9°			570	
1,5100	0,5094	2,0194	72,11	27,89	74,78	25,22	64,5°	64,1°	63,1°		700	
1,4616	0,5523	2,0139	69,78	30,22	72,59	27,41	64,5°	63,9°			420	
1,4246	0,6141	2,0387	66,93	33,07	69,88	30,12	66,1°	—	—		—	
1,3331	0,6723	2,0054	63,37	36,63	66,81	33,19	65,6°	23,9°			200	
1,2626	0,7355	1,9981	59,96	40,04	63,19	36,81	65,1°	28,0°			320	
1,3800	0,9995	2,3795	54,64	45,36	58,00	42,00	63,1°					
1,0513	0,9568	2,0081	48,94	51,06	52,35	47,65	60,6°	26,9°			500	
0,8139	1,2036	2,0175	37,10	62,90	40,34	59,66	52,5°	27,8°			980	
0,7960	1,2017	1,9977	36,62	63,38	39,85	60,15	52,1°	29,0°			1050	
0,7220	1,2798	2,0018	32,99	67,01	36,07	63,93	48,8°					
0,6562	1,3453	2,0015	29,85	70,15	32,79	67,21	45,6°	29,0°			1270	
0,5046	1,5027	2,0073	22,54	77,46	25,14	74,86	38,0°	29,2°			1430	
0,3607	1,6446	2,0053	16,06	83,94	18,03	81,97	30,4°	29,2°			1750	
0,1994	1,8390	2,0384	8,64	91,36	9,78	90,22	31,6°	29,0°			970	
—	2,0143	2,0143	—	100	—	100	36,0°	—	—		—	

In der Spalte für die Haltezeiten gelten die eingeklammerten Zahlen für das instabile Eutektikum Trinitrotoluol/2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol.

Das Zustandsdiagramm (s. Figur) der Trinitrotoluol + Azoxybenzol-Mischungen besitzt bei 66⅔ Mol% Trinitrotoluol und 33⅓ Mol% Azoxybenzol ein ausgesprochenes Maximum, denn bei

dieser Zusammensetzung verschwinden die Haltezeiten der Eutektika. Das Maximum entspricht der Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 66°.

Wurden die Schmelzen mit 16—70 Mol% Gehalt an Trinitrotoluol zu kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so stieg mit jeder weiteren Aufnahme der Abkühlungskurve die Temperatur des Kristallisationsbeginns, bis schließlich bei genügend langem Erhitzen über den Schmelzpunkt ein Höchstwert erreicht wurde. Diese Höchstwerte wurden in unsere Schmelzpunktskurve eingetragen. — Offensichtlich braucht die in der Schmelze entstehende Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol eine gewisse Zeit zu ihrer Bildung. Da die eben beschriebene Erscheinung in dem Konzentrationsbereich von 60—70 Mol% Trinitrotoluol besonders auffällig ist, so haben wir wohl in einer zu kurzen Erhitzungsdauer der Schmelzen die Erklärung zu suchen, warum Giua gerade hier so sehr viel niedrigere Kurvenwerte als wir erhielt.

Unser Zustandsdiagramm zeigt weiterhin ein verdecktes Maximum, das — wie sich unter Berücksichtigung der Haltezeiten für die Eutektika ergibt — einer inkongruent schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung 8 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol (88,9 Mol% Trinitrotoluol + 11,1 Mol% Azoxybenzol) entspricht.

Bei den Schmelzen mit 93,5 und 87,9 Mol% Trinitrotoluol im Gemisch hatten wir als zweiten Haltepunkt bei ihrer Abkühlung zunächst 60,0° bzw. 61,7° gefunden. Die Schmelze mit 85,4 Mol% Trinitrotoluol zeigte aber einen solchen von 69,7°. Animpfen der beiden erstgenannten Schmelzen mit Substanz aus der Schmelze mit 85,4 Mol% lieferte auch bei ihnen als zweiten Haltepunkt je 69,7°.

Offenbar entsprachen die ursprünglich gefundenen Haltepunkte einem instabilen Eutektikum, denn durch Animpfen der mäßig unterkühlten, 78,9 Mol% Trinitrotoluol enthaltenden Schmelze mit reinem Trinitrotoluol erhielten wir als zweiten Haltepunkt 62,5°, also einen Punkt, der ebenfalls diesem instabilen Eutektikum angehört. Unterkühlung der Schmelze mit 72,1 Mol% Trinitrotoluol lieferte beim Animpfen mit der Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol als einzigen Haltepunkt den von 63,1°.

Der gestrichelte Kurvenzug in der Figur entspricht diesem so gefundenen instabilen Gleichgewicht. Die Verbindung 8 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol tritt nicht mehr auf. Eutektikumsbildung erfolgt zwischen der Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol und Trinitrotoluol, während im stabilen Gleichgewicht das zugehörige Eutektikum als Komponenten die Verbindungen 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol und 8 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol enthält.

Einer Anregung von Herrn Privatdozent Dr. Fischbeck folgend, haben wir unser Zustandsdiagramm durch die mikroskopische Untersuchung einzelner erstarrter Schmelzen zu stützen versucht und konnten in der Tat eine Bestätigung unserer Ergebnisse erhalten.

Auf einen Objektträger wird eine Probe der zu untersuchenden erstarrten Schmelze vorsichtig bis zum Schmelzpunkt erwärmt, ein Deckgläschen fest aufgedrückt und auf allen vier Seiten des Deckgläschens angeimpft. Die rasch vom Rande her wachsenden Kristalle schieben das etwa vorhandene Eutektikum in die Mitte, wo es als Letztes erstarrt.

Nachfolgend bringen wir die Mikroaufnahmen einiger Präparate im polarisierten Licht. Die Vergrößerung beträgt 1:9,5.

Fig. 1. Lamellen von reinem Trinitrotoluol. Sie löschen parallel zur Wachstumsrichtung aus. Die schwarzen, runden Punkte rühren von Vakuolen her, die bei der Kristallisation entstanden sind. Man findet sie auch bei den übrigen Aufnahmen.

Fig. 2. 85,4 Mol% Trinitrotoluol, 14,6 Mol% Azoxybenzol. Rechts oben erblickt man schlecht ausgebildete Trinitrotoluolkristalle, links das Eutektikum.

Fig. 3. 75,7 Mol% Trinitrotoluol, 24,3 Mol% Azoxybenzol. Kristallbüschel der Verbindung 8 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol. Links Eutektikum.

Fig. 4. 72,1 Mol% Trinitrotoluol, 27,9 Mol% Azoxybenzol. Wir haben hier fast reines Eutektikum.

Fig. 5. 66,9 Mol% Trinitrotoluol, 33,1 Mol% Azoxybenzol. Die stets in fächerförmiger Anordnung kristallisierende Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol.

Fig. 6. 60,0 Mol% Trinitrotoluol, 40,0 Mol% Azoxybenzol. Man sieht das Zusammentreffen mehrerer dieser typischen Kristallfächer der Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol. Vom Eutektikum ist noch zu wenig vorhanden, um im Bild sichtbar zu werden.

Fig. 7. 29,9 Mol% Trinitrotoluol, 70,1 Mol% Azoxybenzol. Links schlecht ausgebildete Kristalle der Verbindung. Die Büschel aus feinen nadeligen Kriställchen rechts bestehen aus niedrig schmelzendem Eutektikum.

Fig. 8. 16,1 Mol% Trinitrotoluol, 83,9 Mol% Azoxybenzol. Das Bild zeigt nahezu reines Eutektikum.

Fig. 9. Reines Azoxybenzol. Große büschelförmig angeordnete Nadeln, die schief auslöschen und große Dispersion zeigen.

Zusammenfassung: Es wurden die Gemische 2, 4, 6-Trinitrotoluol + Azoxybenzol der thermischen Analyse unterworfen und an Hand der aufgestellten Schmelzpunktskurve die Verbindung 2 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol, außerdem die inkongruent schmelzende Verbindung 8 Trinitrotoluol + 1 Azoxybenzol festgestellt. Die gefundenen Ergebnisse konnten durch die mikroskopische Untersuchung der erstarrten Schmelzen bestätigt werden.

Lebenslauf.

Am 17. März 1902 wurde ich, Otto Beißwenger, als Sohn des Flaschnermeisters Friedrich Beißwenger und seiner Ehefrau Marie geb. Bauer, in Stuttgart geboren. Ich besuchte die Oberrealschule in Schwäb.-Hall, die ich im Frühjahr 1921 mit dem Reifezeugnis verließ.

Seit S.S. 1921 war ich bei der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen immatrikuliert, wo ich im Juli 1923 das erste Verbandsexamen und im Februar 1927 das Doktorandum bestand.

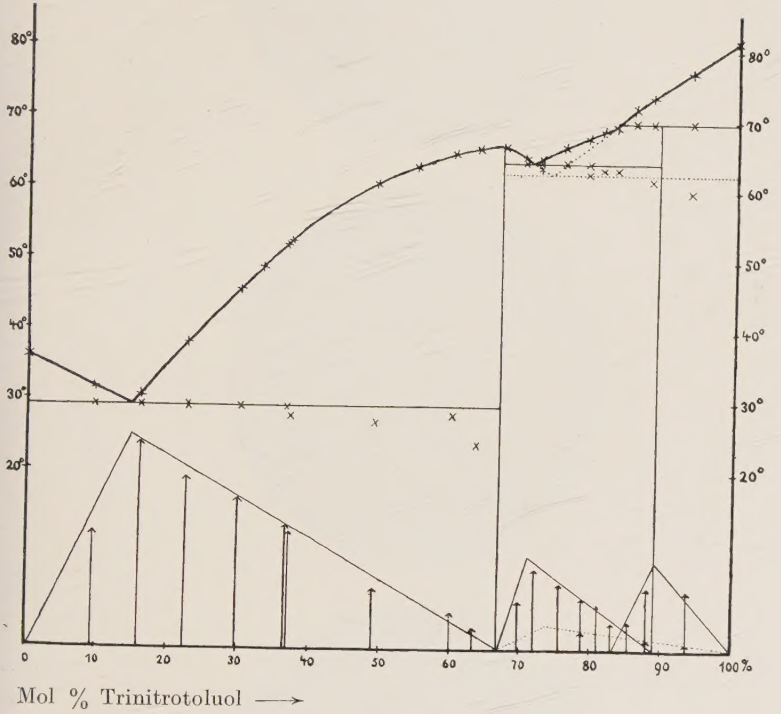

80°
70°
60°
50°
40°
30°
20°
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100 %
Mol % Trinitrotoluol ⟶

Fig. 1

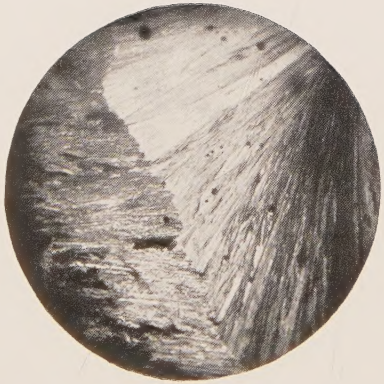


Fig. 2

Fig. 3

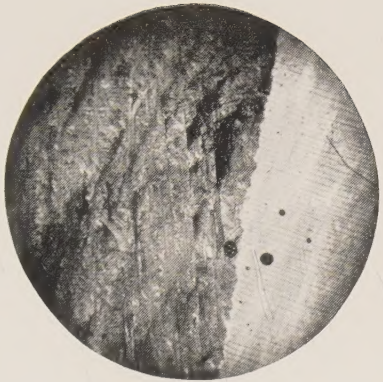


Fig. 4

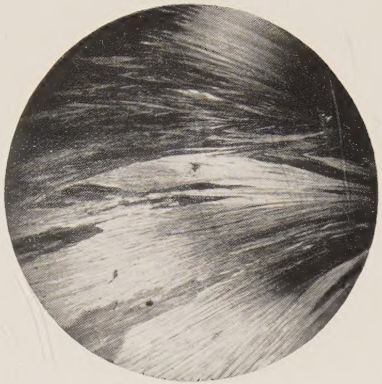


Fig. 5

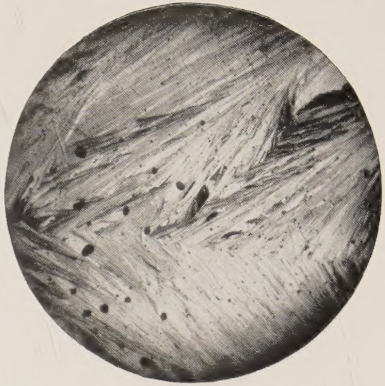


Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9